

19



Europäisches Patentamt

Eur pean Patent Office

Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

(11) Publication number:

(11) Numéro de publication:

0 862 665

Internationale Anmeldung veröffentlicht durch die
Weltorganisation für geistiges Eigentum unter der Nummer:

WO 97/19206 (art.158 des EPÜ).

International application published by the World
Intellectual Property Organisation under number:

WO 97/19206 (art.158 of the EPC).

Demande internationale publiée par l'Organisation
Mondiale de la Propriété sous le numéro:

WO 97/19206 (art.158 de la CBE).

PCT

WELTOORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE -
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ :	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 97/19206
C25D 5/18, 3/38		(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 29. Mai 1997 (29.05.97)
(21) Internationales Aktenzeichen:	PCT/EP96/05140	(81) Bestimmungsstaaten: CA, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).
(22) Internationales Anmeldedatum:	21. November 1996 (21.11.96)	
(30) Prioritätsdaten:	195 45 231.3 21. November 1995 (21.11.95) DE	Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US):	ATOTECH DEUTSCHLAND GMBH [DE/DE]; Erasmusstrasse 20-24, D-10553 Berlin (DE).	
(72) Erfinder; und		
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US):	DAHMS, Wolfgang [DE/DE]; Hermendorfer Strasse 53 a, D-13437 Berlin (DE). MEYER, Heinrich [DE/DE]; Bismarckstrasse 8 b, D-14109 Berlin (DE). KRETSCHMER, Stefan [DE/DE]; Am Buschfeld 8 a, D-12353 Berlin (DE).	
(74) Anwalt:	EFFERT, BRESSEL UND KOLLEGEN; Radickestrasse 48, D-12489 Berlin (DE).	

(54) Title: PROCESS FOR THE ELECTROLYTIC DEPOSITION OF METAL LAYERS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR ELEKTROLYTISCHEN ABSCHEIDUNG VON METALLSCHICHTEN

(57) Abstract

The invention relates to a process for the electrolytic deposition of metal layers, in particular copper layers, of specific physico-mechanical and optical characteristics and of even thickness. With known processes using dissolving anodes and direct current, only an uneven metal layer distribution can be achieved on articles of complex shape. The problem of uneven layer thickness at different points on article surfaces can be alleviated by using a pulsed current or pulsed voltage process, but this does not solve the other problem of continually changing geometry during deposition as the anodes dissolve. This problem can be eliminated by using non-dissolving anodes. To ensure adequate anode stability and a high lustre of the layers even at points on the workpiece surface where the metal is deposited with high current density, compounds of an electrochemically reversible redox system must be added to the deposition solution.

(57) Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur elektrolytischen Abscheidung von Metallschichten, insbesondere von Kupferschichten, bestimmter physikalisch-mechanischer und optischer Eigenschaften mit gleichmäßiger Schichtdicke. Nach bekannten Verfahren unter Verwendung löslicher Anoden und bei Anwendung von Gleichstrom ist auf komplex geformten Werkstücken nur eine ungleichmäßige Metallschichtverteilung erreichbar. Unter Verwendung eines Pulsstrom- oder Pulsspannungsverfahrens kann zwar das Problem verminder werden, daß die Schichten an verschiedenen Stellen der Werkstoffoberflächen unterschiedlich dick sind. Jedoch wird dadurch nicht das weitere Problem gelöst, daß sich die geometrischen Verhältnisse während des Abscheideprozesses durch Auflösung der Anoden kontinuierlich verändern. Dies kann durch Verwendung von unlöslichen Anoden beseitigt werden. Um eine ausreichende Stabilität der Anoden und hohen Glanz der Schichten auch an den Stellen der Werkstückoberflächen zu gewährleisten, an denen das Metall mit hoher Stromdichte abgeschieden wird, ist es erforderlich, der Abscheidelösung Verbindungen eines elektrochemisch reversiblen Redoxsystems zuzugeben.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AM	Armenien	GB	Vereinigtes Königreich	MX	Mexiko
AT	Österreich	GE	Georgien	NF	Niger
AU	Australien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BB	Barbados	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BE	Belgien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BF	Burkina Faso	IE	Irland	PL	Polen
BG	Bulgarien	IT	Italien	PT	Portugal
BJ	Benin	JP	Japan	RO	Rumänien
BK	Brasilien	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
BY	Belarus	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SG	Singapur
CG	Kongo	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CH	Schweiz	LI	Liechtenstein	SK	Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CM	Kamerun	LR	Liberia	SZ	Swasiland
CN	China	LK	Litauen	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
EE	Estland	MG	Madagaskar	UG	Uganda
ES	Spanien	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	MN	Mongolei	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MR	Mauritanien	VN	Vietnam
GA	Gabon	MW	Malawi		

Verfahren zur elektrolytischen Abscheidung von Metallschichten**Beschreibung:**

- 5 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur elektrolytischen Abscheidung von Metallschichten mit gleichmäßiger Schichtdicke, insbesondere von Kupferschichten, bestimmter physikalisch-mechanischer und optischer Eigenschaften.
- 10 Um bestimmte physikalisch-mechanische Eigenschaften von Metallschichten, die elektrolytisch abgeschieden werden, zu erreichen, müssen der Abscheidelösung bestimmte Additivverbindungen in geringen Mengen zugegeben werden. Hierbei handelt es sich vorwiegend um organische Stoffe, die sich auf die Glanzbildung, Einebnung,
- 15 Gleichmäßigkeit der Abscheidung auf großen Flächen, Vermeidung der sogenannten Anbrennungen, d.h. Abscheidung grobkristalliner Schichten, sowie die Bildung von Metallschichten mit hoher Bruchelongation und Zugfestigkeit auswirken.
- 20 Nachteilig ist hierbei, daß diese Stoffe bei der Abscheidung in der Regel zersetzt werden, so daß sie während des Betriebes ergänzt werden muss n. Allerdings ist die Einhaltung konstanter Bedingungen unter Produktionsbedingungen meist sehr schwierig, da die Stoffe selbst nur in sehr geringen Konzentrationen in den Abscheidelösungen enthalten sind,

- ferner meist auch eine komplizierte Mischung mehrerer derartiger Stoffe zum Erreichen bestimmter Schichteigenschaften benötigt werden und schließlich sich bei der Zersetzung auch Abbauprodukte bilden, die sich ebenfalls auf die Metallschichteigenschaften auswirken. Daher ist eine
- 5 analytische Erfassung der Additivverbindungen nicht nur sehr schwierig, sondern reicht in der Regel auch nicht zur vollständigen Beschreibung des Zustandes des Abscheidebades aus, so daß analytische Verfahren zur Kontrolle des Bades nur bedingt brauchbar sind.
- 10 Ferner wird gefordert, bei der Beschichtung von komplex geformten Werkstücken, beispielsweise von Leiterplatten mit sehr feinen Bohrungen, eine möglichst gleichmäßige Metallschichtdicke an allen Stellen des Werkstückes zu erreichen. Mit geeigneten Abscheidebädern mit optimierter Zusammensetzung ist es möglich, auch an Orten mit
- 15 geringerer Stromdichte die Metallschichtdicke zu vergrößern. Jedoch beeinflussen die genannten Additivverbindungen die Metallstreuung nur unwesentlich, so daß das Problem durch diese Optimierungsmaßnahmen noch nicht gelöst wurde.
- 20 Insbesondere war es mit den genannten Maßnahmen nicht möglich, auch eine ausreichend gleichmäßige Verteilung der Metallschichtdicke an komplex geformten Werkstücken zu erreichen, beispielsweise an Leiterplatten mit sehr feinen Bohrungen.
- 25 Daher sind in der Literatur verschiedene Lösungsmöglichkeiten vorgeschlagen worden, die jedoch sämtlich noch nicht zu insgesamt befriedigenden Lösungen geführt haben.
- 30 Als eine Lösung zur Vergleichmäßigung der Metallverteilung auf den Oberflächen d s zu beschichtenden Werkstückes wird vorgeschlagen, bei der Metallabscheidung unlösliche Anoden zu verwenden. Derartige Anoden sind beispielsweise aus der deutschen Patentschrift DD 215 589

B5 und der Druckschrift DD 261 613 A1 bekannt. Ferner sind derartige Verfahren auch in DE 43 44 387 A1 beschrieben. In diesen Druckschriften ist auch die Zugabe von Verbindungen von elektrochemisch reversiblen Redoxsystemen zur Abscheidelösung angegeben, mit denen die Zugabe von Metallsalzen zur Ergänzung der abgeschiedenen Metallionen vermieden werden soll.

Als eine weitere Lösung zur Vergleichmäßigung der Schichtdicke auf den Werkstücken wurde eine periodische Stromumkehr beim Elektrolysierten vorgeschlagen ("Pulse Plating - Elektrolytische Metallabscheidung mit Pulsstrom", Hrsg. Jean-Claude Pupipe und Frank Leaman, Eugen G. Leuze Verlag, Saulgau, Deutschland, 1986, Seite 26 und "Pulse Plating of Copper for Printed Circuit Technology", M.R. Kalantary, D.R. Gabe, Metal Finishing, 1991, Seiten 21 bis 27). Jedoch kann damit eine ausreichende Gleichmäßigkeit der abgeschiedenen Metallschichten auf großen und zudem komplex geformten Werkstücken nicht erreicht werden.

Ferner wird in DE 27 39 427 C2 ein Verfahren zur gleichmäßigen Beschichtung von profilierten Werkstücken beschrieben, welche enge Vertiefungen aufweisen. Hierzu werden die Vertiefungen in der Oberfläche des Werkstückes sehr intensiv mit Elektrolytlösung angestromt und gleichzeitig eine elektrische Folge von Impulsen von 1 μ sec bis 50 μ sec Dauer mit dazwischen liegenden wesentlich größeren Pausen zur elektrolytischen Behandlung an das Werkstück angelegt. Dieses Verfahren ist jedoch sehr aufwendig, da eine gezielte Anströmung von Profilierungen in Werkstückoberflächen zumindest für die Massenproduktion nicht möglich ist oder einen sehr hohen apparativen Anpassungsaufwand erfordert.

In WO-89/07162 A1 ist ein elektrochemisch s V rfahren zur Abscheidung von Metallen beschrieben, vorzugsweise von Kupf r aus

einem schwefelsauren Kupferelektrolyten mit organischen Additivverbindungen zur Verbesserung der physikalisch-mechanischen Eigenschaften, auf Werkstücken, beispielsweise Leiterplatten. Hierzu wird Wechselstrom mit unterschiedlichen langen kathodischen und 5 anodischen Pulsen angewendet. Es wird erreicht, daß die Schichten auf komplex geformten Werkstücken, wie beispielsweise Leiterplatten, mit gleichmäßigerer Schichtdicke abgeschieden werden. Weitere Hinweise darauf, wie das Problem bewältigt werden kann, unterschiedliche Schichtdicken durch Veränderung der geometrischen Verhältnisse in der 10 elektrolytischen Zelle, beispielsweise durch Auflösung der Anoden, zu vermeiden, werden nicht gegeben.

Bei der Wiederholung der dort beschriebenen Versuche, konnte eine verbesserte Metallstreuung in feinen Bohrlöchern von Leiterplatten nach 15 eigenen Erkenntnissen nur dann erreicht werden, wenn das optische Aussehen der nach der in der Druckschrift beschriebenen Methode abgeschiedenen Kupferschicht gleichzeitig schlechter wurde. Ferner war die Duktilität dieser Schichten so gering, daß sie bereits bei einem einmaligen, 10 Sekunden andauernden Eintauchen einer beschichteten 20 Leiterplatte mit Bohrungen in ein 288 °C heißes Lotbad Risse in der Kupferschicht, vorzugsweise am Übergang von der Leiterplattenoberfläche zur Bohrlochwand erkennbar waren.

In dem Aufsatz "Hartverchromung mittels eines Gleichrichters mit pulsierenden Wellen und periodischer Umkehr der Polarität" von C. Colombini in der Fachzeitschrift Galvanotechnik, 1988, Seiten 2869 bis 25 2871 ist ebenfalls ein Verfahren beschrieben, bei dem die Metallschichten nicht mit Gleichstrom, sondern mit pulsierendem Wechselstrom abgeschieden werden. Dies dient nach dem Vorschlag des 30 Autors dazu, Chromschichten herzustellen, die korrosionsbeständiger sind als herkömmliche Schichten. Allerdings ist in dieser Druckschrift angegeben, daß die nach dieser Methode gebildet Chromschichten

grau und nicht glänzend sind, so daß sie zur Erzeugung einer glänzenden Oberfläche nachpoliert werden müssen. Davon abgesehen, daß eine derartige mechanische Nachbehandlung außerordentlich aufwendig und damit teuer ist, kann diese in vielen Fällen gar nicht durchgeführt
5 werden, beispielsweise dann wenn die zu bearbeitenden Oberflächenstellen nicht zugänglich sind.

In dem Aufsatz "Pulse Reverse Copper Plating For Printed Circuit Boards" von W.F. Hall et al., Proc. of the American Electrochemical Society, 10th 10 Plating in the Electronic Industry Symposium, San Francisco, Ca., Febr. 1983 ist ferner angegeben, daß mittels einer Pulstrommethode abgeschiedene Kupferschichten aus Abscheidelösungen mit glanzbildenden Stoffen auf Leiterplatten in gleichmäßigerer Schichtdicke gebildet werden können als mit Gleichstrom abgeschiedene Kupferschichten.

15 Die Kupferschichten sind matt, nach Angaben in der Druckschrift teilweise sogar braun oder orange, und bestehen folglich nicht aus reinem Kupfer. Insofern ist es verwunderlich, daß nach Angaben der Autoren hohe Duktilitätswerte, namentlich hohe Bruchelongations- und Zugfestigkeitswerte mit der angegebenen Methode erreichbar seien. Es werden jedoch keine hinreichend präzisen Angaben über die Abscheidungsbedingungen, wie beispielsweise Badzusammensetzung, Temperatur des Bades, verwendete Anoden usw. gegeben.

25 In EP 0 356 516 A1 ist eine Einrichtung zum Auftragen von galvanischen Überzügen offenbart, mit der nach Ansicht der Erfinder die physikalisch-mechanischen Eigenschaften der Überzüge verbessert werden können. Hierzu werden während der Abscheidung die Amplitude, Form und Frequenz der durch das elektrolytische Bad fließenden Ströme automatisch 30 verändert. Es wird auch angegeben, daß durch eine Messung und Stabilisierung des Stromes des galvanischen Bades während des Auftragens galvanischer Überzüge ebenfalls die physikalisch-mechanischen

Eigenschaften verbessert werden.

In EP O 129 338 B1 ist ein Verfahren zur elektrolytischen Behandlung der Oberfläche einer Metallbahn unter Verwendung von Graphitelektroden beschrieben, bei dem durch Anwendung von Wechselstrom mit asymmetrischen positiven und negativen Halbwellen während der elektrolytischen Behandlung die Auflösung der als Anoden verwendeten Graphitelektroden vermieden werden kann, so daß sich die Stromverteilung in der Graphitelektrode nicht mehr verändert und damit konstante Verhältnisse beim Elektrolysieren erhalten werden. Allerdings werden in dieser Druckschrift keine Hinweise gegeben, wie eine Verbesserung der physikalisch-mechanischen Eigenschaften abgeschiedener Metallschichten und gleichzeitig auch über eine lange Betriebsdauer eine möglichst gleichmäßige Schichtdickenverteilung erreicht werden können.

Zur wirtschaftlichen und einfachen Herstellung von Leiterplatten ist es erforderlich, Kupferschichten mit sehr guten mechanisch-physikalischen Eigenschaften abzuscheiden, insbesondere mit einer hohen Bruchelongation und gleichmäßigem Glanz auch im hohen Stromdichtebereich. Da zunehmend feinste Bohrungen in den Leiterplatten enthalten sind und wegen der zunehmenden Integration der Bauelemente auf den Leiterplatten auch erhöhte Anforderungen an die Gleichmäßigkeit der Schichtdicke an der Oberfläche der Leiterplatten gestellt werden, müssen elektrolytische Abscheideverfahren für Kupfer gefunden werden, mit denen die genannten Anforderungen erreicht werden. Mit den bekannten Verfahren ist jedoch insbesondere nach langer Betriebszeit mit einem Abscheidebad ohne aufwendige Reinigungsprozeduren oder sogar einem Neuansatz eine Abscheidung qualitativ hochwertiger und gleichmäßig dicker Metallschichten auch auf großflächigen Substraten, die zudem komplex geformt sein können, nicht mehr sicher möglich. Insbesondere ist es mit den bekannten Verfahren

nicht möglich, die genannten Anforderungen auch bei Anwendung hoher Stromdichten zu erzielen. Da üblicherweise in diesem Fall grobkristalline Metallniederschläge erhalten werden (Anbrennungen), sind die physikalisch-mechanischen wie auch die optischen Eigenschaften derart hergestellter Überzüge unbefriedigend, so daß auch von daher Bedarf für eine Verbesserung der bekannten Verfahren besteht.

Der vorliegenden Erfindung liegt von daher das Problem zugrunde, die
10 Nachteile der Verfahren nach dem Stand der Technik zu vermeiden und insbesondere ein wirtschaftliches und einfaches Verfahren zur elektrolytischen Abscheidung von Metallschichten, insbesondere aus Kupfer, zu finden, wobei die nach dem Verfahren abgeschiedenen Metallschichten sehr gute physikalisch-mechanische und optische Eigenschaften
15 aufweisen, beispielsweise Glanz auch an Stellen auf der Werkstückoberflächen, an denen das Metall mit hoher Stromdichte abgeschieden wird, und hohe Bruchelongation auch nach längerer Betriebsdauer eines Abscheidebades und die Metallschichtdicken an allen Stellen auf der Oberfläche des Behandlungsgutes, einschließlich
20 vorhandener feiner Bohrungen, nahezu gleich ist. Ferner sollen die physikalisch-mechanischen Eigenschaften der Überzüge auch bei Anwendung hoher Stromdichten, beispielsweise von mindestens 6 A/dm^2 zu beschichtender Oberfläche, höchsten Anforderungen gerecht werden (unter anderem hinsichtlich Bruchelongation und Zugfestigkeit).

25

Das Problem wird gelöst durch die Patentansprüche 1 und 11. Bevorzugte Ausführungsformen der Erfindung sind in den Unteransprüchen angegeben.

30

Es hat sich gezeigt, daß eine verbesserte Schichtdickenverteilung abgeschiedener Metallschichten, insbesondere von Kupferschichten, auf der

Oberfläche komplex geformter Werkstücke und in Bohrungen in den Werkstücken mittels eines Pulssstrom- oder Pulsspannungsverfahrens ermöglicht wird, ohne daß dadurch die physikalisch-mechanischen Eigenschaften der abgeschiedenen Metallschichten, insbesondere gleichmäßiger Glanz und hohe Bruchelongation, beeinträchtigt werden. Wenn als Anoden dimensionsstabile, unlösliche Anoden verwendet werden, kann zudem die Metallverteilung auf den Werkstückaußenseiten wesentlich gleichmäßiger erhalten werden. Enthält die Abscheidelösung neben den Ionen des abgeschiedenen Metalls und den Additivverbindungen zur Steuerung der physikalisch-mechanischen Eigenschaften schließlich auch Verbindungen eines elektrochemisch reversiblen Redoxsystems, durch dessen oxidierte Form im übrigen die Ionen des abgeschiedenen Metalls durch Auflösung entsprechender Metallteile gebildet werden, so können auch optisch und in den physikalisch-mechanischen Eigenschaften einwandfreie Schichten bei Anwendung hoher Stromdichten (beispielsweise über 6 A/dm^2) erreicht werden.

Insbesondere können gleichmäßig hochglänzende Kupferschichten auf Leiterplatten mit feinen Bohrungen abgeschieden werden, die auch eine mehrmalige Thermoschockbehandlung in einem Lotbad (jeweils 10 Sekunden Eintauchen in ein 288°C heißes Bad und anschließendes Abkühlen auf Raumtemperatur) überstehen, ohne daß sich Risse in der Kupferschicht bilden. Die erreichbare Metallschichtverteilung in den Bohrungen und auf der Oberfläche der Leiterplatten ist dabei sehr gut. Durch ist es möglich, geringere Mengen Metall auf den Leiterplatten abzuscheiden als nach bekannten Verfahren, da die erforderlichen Schichtdicken in den Bohrungen schneller erreicht werden.

Bei den bekannten Verfahren unter Verwendung unlöslicher Anoden und Anwendung von Gleichstrom wird beobachtet, daß die physikalisch-mechanischen Eigenschaften der abgeschiedenen Metallschichten sowie die Metallschichtverteilung auf dem Werkstück dann schlechter werden,

wenn das Abscheidebad über eine längere Zeit hinweg betrieben und damit gealtert wird. Dieser nachteilige Effekt wird beim Einsatz des beanspruchten Verfahrens ebenfalls nicht festgestellt.

- 5 Durch die erfindungsgemäßen Maßnahmen wird erreicht, daß organische Additivverbindungen in den Abscheidelösungen zur Erzeugung von Metallschichten mit vorgegebenen Eigenschaften eingesetzt werden können, ohne daß sich diese in nennenswertem Maße zersetzen. Spezielle Additivgemische sind nicht erforderlich. Ferner wird eine hohe kathodische
10 Stromdichte erreicht. Dadurch wird ein wirtschaftliches Verfahren ermöglicht, da die zu behandelnden Werkstücke nur relativ kurz in der Anlage verweilen müssen, um mit einer Metallschicht mit vorgegebener Dicke beschichtet zu werden. Es wird eine lange Lebensdauer der dimensionsstabilen, unlöslichen Anoden erreicht, da nur äußerst geringe
15 Mengen aggressiver Reaktionsprodukte an den Anoden entstehen.

Beim Pulssstromverfahren wird der Strom zwischen den als Kathode polarisierten Werkstücken und den Anoden galvanostatisch eingestellt und mittels geeigneter Mittel zeitlich moduliert. Beim Pulsspannungsverfahren wird eine Spannung zwischen den Werkstücken und den Anoden potentiostatisch eingestellt und die Spannung zeitlich moduliert, so daß sich ein zeitlich veränderlicher Strom einstellt.

- 20 Durch das Pulssstrom- oder Pulsspannungsverfahren werden variierende Spannungen an das Werkstück angelegt oder variierende Ströme zwischen dem Werkstück und der dimensionsstabilen, unlöslichen Ge-
25 genelektrode eingestellt. Beispielsweise wird eine Pulssstromfolge mit anodischen und kathodischen Strompulsen an den Werkstücken und gegebenenfalls mit dazwischen liegenden Ruhepausen mit der Stromstärke
30 Null periodisch wiederholt. Bei entsprechend r Einstellung einer Spannungspulsfolge stellt sich dann die genannte Strompulsfolge ein.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird der Strom der anodischen Strompulse auf mindestens denselben Wert eingestellt wie der Strom der kathodischen Strompulse an den Werkstücken; vorzugsweise auf einen Wert, der zwei- bis dreimal so hoch ist, wie der Wert der kathodischen Strompulse.

Die Dauer eines anodischen Strompulses an den Werkstücken wird beispielsweise zwischen 0,1 Millisekunden (msec) und 1 Sekunde (sec) eingestellt. Vorzugsweise betragen die anodischen Pulslängen von 0,3 bis 10 Millisekunden. Insgesamt muß die Ladungsmenge zur Abscheidung des Metalls größer sein als die, die zur anodischen Rücklösung des Metalls vom Werkstück führt.

Typische Pulsfolgen sind in den Figuren 1 und 2 dargestellt. In Figur 1 wird zunächst ein kathodischer Strompuls mit einer Dauer von 9,5 Millisekunden am Werkstück eingestellt. Unmittelbar daran schließt sich ein anodischer Strompuls, der einen etwa doppelt bis dreifach so hohen Spitzenwert aufweist. Dieser Doppelpuls wird mit einer Frequenz von 100 Hertz periodisch wiederholt.

In Figur 2 ist eine Pulsfolge angegeben, die zu verbesserten Ergebnissen führt. Die erste kathodische Phase schließt sich an eine 5 Millisekunden lange Ruhephase an, bei der der Strom Null ist. Der anschließende kathodische Strompuls dauert 5 Millisekunden lang. Danach folgt wieder eine 5 Millisekunden lange Ruhepause und anschließend wiederum ein 5 Millisekunden andauernder kathodischer Strompuls. Erst danach schließt sich ein 1 Millisekunden langer anodischer Strompuls an. Dessen Höhe ist nur wenig höher als die der kathodischen Strompulse.

Eine bevorzugte Strom-/Spannungspulsfolge ist in Figur 3 angegeben. Mit dieser Folge wird eine weitere erhebliche Verbesserung der Metallverteilung erreicht. Die Schichtdickenverteilung insbesondere

zwischen engen Vertiefungen, beispielsweise dünnen Bohrlöchern von Leiterplatten, und den übrigen Oberflächenbereichen wird dadurch deutlich verbessert. Für die einzelnen Strom-/Spannungsphasen werden die folgenden typischen Werte eingestellt:

- 5 1. Kathodischer Puls: etwa 14 msec, etwa 6 A/dm²
 2. Ruhephase: etwa 1 msec, ≈ 0 A/dm²
 3. Anodischer Puls: etwa 0,7 msec, etwa 15 A/dm²

Mit den verwendbaren Geräten zur Erzeugung der beschriebenen Pulsfolgen können auch mehrere kathodische und/oder anodische Strompulse mit unterschiedlichen Stromhöhen eingestellt werden.

In einer besonderen Ausführungsform wird zwischen zwei kathodischen Strompulsen an den Werkstücken alternierend entweder ein anodischer Strompuls oder eine Ruhepause mit der Stromstärke Null eingestellt.

Als Anoden werden keine löslichen Anoden aus dem abzuscheidenden Metall eingesetzt, sondern dimensionsstabile, unlösliche Anoden. Durch Verwendung der dimensionsstabilen, unlöslichen Anoden kann zeitlich ein konstanter Abstand zwischen den Anoden und den Werkstücken eingestellt werden. Die Anoden sind in ihrer geometrischen Form dem Galvanisiergut problemlos anpaßbar und verändern im Gegensatz zu löslichen Anoden ihre geometrischen Abmessungen praktisch nicht. Dadurch bleibt der die Schichtdickenverteilung an der Oberfläche des Galvanisiergutes beeinflussende Abstand zwischen Anode und Kathode konstant.

Zur Herstellung unlöslicher Anoden werden gegenüber dem Elektrolyten und bei der elektrolytischen Abscheidung inerte Materialien eingesetzt, wie beispielsw. ist Edelstahl oder Blei. Vorzugsweise werden aber Anoden eingesetzt, die als Grundwerkstoff Titan oder Tantal enthalten, das vorzugsweise mit Edelmetallen oder Oxiden der Edelmetalle

beschichtet ist. Als Beschichtung wird beispi lsweise Platin, Iridium oder Ruthenium sowie die Oxide oder Mischoxide dieser Metalle verwendet. Für die Beschichtung können neben Platin, Iridium und Ruthenium grundsätzlich auch Rhodium, Palladium, Osmium, Silber und Gold bzw. 5 deren Oxide und Mischoxide eingesetzt werden. Eine besonders hohe Widerstandsfähigkeit gegenüber den Elektrolysebedingungen konnte beispielsweise an einer Titananode mit einer Iridiumoxidoberfläche, die mit feinen Partikeln, beispielsweise kugelförmigen Körpern, bestrahlt und dadurch porenfrei verdichtet wurde, beobachtet werden.

10

Durch die anodische Stromdichte wird die Menge der an der Anode entstehenden aggressiven Reaktionsprodukte beeinflußt. Es wurde festgestellt, daß deren Bildungsrate unterhalb einer anodischen Stromdichte von 2 A/dm^2 sehr klein ist. Daher muß die elektrochemisch wirksame 15 Anodenoberfläche möglichst groß gewählt werden. Um möglichst große wirksame Anodenoberflächen bei trotzdem kleiner räumlicher Begrenzung zu erreichen, werden perforierte Anoden, Anodennetze oder Streckmetall mit einer entsprechenden Beschichtung verwendet. Dadurch wird zusätzlich gewährleistet, daß die Anodenoberflächen durch intensives Durchströmen der durchbrochenen Anodenmaterialien stark angeströmt 20 werden können. Zum einen wird hierdurch die Diffusionsschichtdicke an der Anode verringert, so daß nur eine geringe Überspannung an der Anode entsteht, und zum anderen werden entstehende Reaktionsprodukte schnell von der Anodenoberfläche abgeführt. Netze 25 und Streckmetall lassen sich zusätzlich in mehreren Lagen verwenden, so daß die Anodenfläche noch weiter erhöht und die anodische Stromdichte dadurch noch weiter verringert werden kann. Die Anodenoberflächen sollten ferner frei von Poren sein, die bis auf das Grundmaterial hinab reichen.

30

Da die bei der Abscheidung aus der Abscheid lösung verbrauchten Metallionen durch die Anoden nicht unmittelbar durch Auflösung nach-

geliert werden können, werden diese durch chemische Auflösung von entsprechenden Metallteilen ergänzt. Hierzu werden der Abscheidelösung Verbindungen eines elektrochemisch reversiblen Redoxsystems zugegeben, deren oxidierte Form die Metallionen in einer Redoxreaktion aus den Metallteilen bildet.

Zur Ergänzung der durch Abscheidung verbrauchten Metallionen wird daher ein Metallionen-Generator eingesetzt, in dem Teile aus dem abzuscheidenden Metalls enthalten sind. Zur Regenerierung der durch Verbrauch an Metallionen verarmten Abscheidelösung wird diese an den Anoden vorbeigeführt, wobei sich die oxidierenden Verbindungen des Redoxsystems aus der reduzierten Form bilden. Anschließend wird die Lösung durch den Metallionen-Generator hindurch geleitet, wobei die oxidierenden Verbindungen mit den Metallteilen unter Bildung von Metallionen reagieren. Gleichzeitig werden die oxidierenden Verbindungen des Redoxsystems in die reduzierte Form überführt. Durch die Bildung der Metallionen wird die Gesamtkonzentration der in der Abscheidelösung enthaltenen Metallionen-Konzentration konstant gehalten. Vom Metallionen-Generator aus gelangt die Abscheidelösung wieder zurück in den mit den Kathoden und Anoden in Kontakt stehenden Elektrolytraum.

Als elektrochemisch reversibles Redoxsystem werden Eisen-(II)- und Eisen-(III)-Verbindungen verwendet. Ebenfalls geeignet sind die Redoxsysteme folgender Elemente: Titan, Cer, Vanadin, Mangan und Chrom. Sie können der Kupfer-Abscheidelösung beispielsweise in Form von Titanyl-Schwefelsäure, Cer-(IV)-sulfat, Natriummetavanadat, Mangan-(II)-sulfat oder Natriumchromat zugesetzt werden. Kombinierte Systeme können für spezielle Anwendungen vorteilhaft sein.

Aus dem der Abscheidelösung zugegebenen Eisen-(II)-sulfat-Heptahydrat bildet sich nach kurzer Zeit das wirksame $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -Redoxsystem. Es ist hervorragend geeignet für wäßrige, saure Kupferbäder. Es können auch

- andere wasserlösliche Eisensalze, insbesondere Eisen-(III)-sulfat-Nona-hydrat, verwendet werden, sofern sie keine biologisch nicht abbaubaren (harten) Komplexbildner enthalten, die bei der Spülwasserentsorgung Probleme bereiten können (beispielsweise Eisenammoniumalaun). Die Verwendung von Eisenverbindungen mit Anionen, die in der Kupferabscheidelösung zu unerwünschten Nebenreaktionen führen, wie beispielsweise Chlorid oder Nitrat, dürfen ebenfalls nicht eingesetzt werden.
- Die Konzentrationen der Verbindungen des Redoxsystems müssen so eingestellt werden, daß durch die Auflösung der Metallteile eine konstante Konzentration der Metallionen in der Abscheidelösung aufrechterhalten werden kann. Vorzugsweise wird eine Konzentration von mindestens 10 g Eisenionen/Liter Abscheidelösung eingestellt. Damit wird gewährleistet, daß die mit Edelmetallen oder Oxiden der Edelmetalle beschichteten unlöslichen Anoden nicht beschädigt werden. Ferner wird auch das Problem beseitigt, daß die von den inerten Trägermaterialien der Anode abplatzenden Edelmetalle oder deren Oxide sich nicht auf Kupferstücken ablagern, die sich in einem gegebenenfalls verwendeten separaten Behälter befinden und die unter der Einwirkung der Eisen-(III)-ionen aufgelöst werden, um die Kupferionenkonzentration in der Abscheidelösung konstant zu halten. Außerdem wird hierdurch auch die Bildung von grobkristallinen Metallschichten im hohen Stromdichtebereich (Anbrennungen) vermieden.
- Die Grundzusammensetzung eines Kupferbades kann bei Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens in relativ weiten Grenzen schwanken. Im allgemeinen wird eine wäßrige Lösung der folgenden Zusammensetzung benutzt (alle Werte in g/Liter Abscheidelösung):
- | | | | | |
|----|--|----|---|-----------------------|
| 30 | Kupfersulfat ($\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$)
vorzugsweise | 20 | - | 250 |
| | | 80 | - | 140 oder
180 - 220 |

15

	Schwefelsäure, konz.	50	-	350
	vorzugsweise	180	-	280 oder
		50	-	90
	Eisen-(II)-sulfat ($\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}$)	1	-	120
5	vorzugsweise	20	-	80

	Chloridionen (zugegeben beispielsweise als NaCl)	0,01 - 0,18
	vorzugsweise	0,03 - 0,10.

10

Anstelle von Kupfersulfat können zumindest teilweise auch andere Kupfersalze benutzt werden. Auch die Schwefelsäure kann teilweise oder ganz durch Fluoroborsäure, Methansulfonsäure oder andere Säuren ersetzt werden. Die Chloridionen werden als Alkalichlorid, beispielsweise Natriumchlorid, oder in Form von Salzsäure, p.a. zugegeben. Die Zugabe von Natriumchlorid kann ganz oder teilweise entfallen, wenn in den Zusätzen bereits Halogenidionen enthalten sind.

Neben Kupfer können grundsätzlich auch andere Metalle, wie beispielsweise Nickel oder dessen Legierungen, auf die erfindungsgemäße Weise niedergeschlagen werden.

Außerdem können der Abscheidelösung beispielsweise übliche Glanzbildner, Einebner, Netzmittel und andere Zusatzstoffe zugegeben werden. Um glänzende Kupferniederschläge mit vorgegebenen physikalisch-mechanischen Eigenschaften zu erhalten, werden zumindest eine wasserlösliche Schwefelverbindung und eine sauerstoffhaltige, hochmolekulare Verbindung zugesetzt. Additivverbindungen, wie stickstoffhaltige Schwefelverbindungen, polymere Stickstoffverbindungen und/oder polymere Phenazoniumverbindungen sind ebenfalls einsetzbar.

Die Additivverbindungen sind innerhalb folgender Konzentrationsbereiche

in der Abscheidelösung enthalten (alle Werte wiederum in g/Liter
Abscheidelösung):

	übliche sauerstoffhaltige,			
5	hochmolekulare Verbindungen	0,005	-	20
	vorzugsweise	0,01	-	5
	übliche wasserlösliche			
	organische Schwefelverbindungen	0,0005	-	0,4
	vorzugsweise	0,001	-	0,15

10

In Tabelle 1 sind einige sauerstoffhaltige, hochmolekulare Verbindungen aufgeführt.

15

Tabelle 1 (Sauerstoffhaltige hochmolekulare Verbindungen)

- Carboxymethylcellulose
 - Nonylphenol-polyglykolether
 - 20 Octandiol-bis-(polyalkylenglykolether)
 - Octanolpolyalkylenglykolether
 - Ölsäure-polyglykolester
 - Polyethylen-propylenglykol
 - Polyethylenglykol
 - 25 Polyethylenglykol-dimethylether
 - Polyoxypropylenglykol
 - Polypropylenglykol
 - Polyvinylalkohol
 - Stearinsäure-polyglykolester
 - 30 Stearylalkohol-polyglykolether
 - β-Naphthol-polyglykolether
-

In Tabelle 2 sind verschiedene Schwefelverbindungen mit geeigneten funktionellen Gruppen zur Erzeugung der Wasserlöslichkeit angegeben.

5

Tabelle 2 (Schwefelverbindungen)

- | | |
|----|---|
| | 3-(Benzthiazolyl-2-thio)-propylsulfonsäure, Natriumsalz |
| | 3-Mercaptopropan-1-sulfonsäure, Natriumsalz |
| 10 | Ethyldithiodipropylsulfonsäure, Natriumsalz |
| | Bis-(p-sulfophenyl)-disulfid, Dinatriumsalz |
| | Bis-(ω -sulfobutyl)-disulfid, Dinatriumsalz |
| | Bis-(ω -sulfohydroxypropyl)-disulfid, Dinatriumsalz |
| | Bis-(ω -sulfopropyl)-disulfid, Dinatriumsalz |
| 15 | Bis-(ω -sulfopropyl)-sulfid, Dinatriumsalz |
| | Methyl-(ω -sulfopropyl)-disulfid, Dinatriumsalz |
| | Methyl-(ω -sulfopropyl)-trisulfid, Dinatriumsalz |
| | O-Ethyl-dithiokohlensäure-S-(ω -sulfopropyl)-ester, Kaliumsalz |
| | Thioglykolsäure |
| 20 | Thiophosphorsäure-O-ethyl-bis-(ω -sulfopropyl)-ester, Dinatriumsalz |
| | Thiophosphorsäure-tris-(ω -sulfopropyl)-ester, Trinatriumsalz |
| 25 | Thioharnstoffderivate und/oder polymere Phenazoniumverbindungen und/oder polymere Stickstoffverbindungen als Additivverbindungen werden in folgenden Konzentrationen eingesetzt (alle Werte wiederum in g/Liter Abscheidelösung): |
| 30 | 0,0001 - 0,50 |
| | vorzugsweise 0,0005 - 0,04 |

Zum Ansatz der Abscheidelösung werden die Additivverbindungen zur vorstehend angegebenen Grundzusammensetzung hinzugefügt. Nachfolgend sind die Bedingungen bei der Kupferabscheidung angegeben:

5	pH-Wert:	< 1
	Temperatur:	15 °C - 50 °C,
	vorzugsweise	25 °C - 40 °C
	kathodische Stromdichte:	0,5 - 12 A/dm ²
	vorzugsweise	3 - 7 A/dm ²

10

Durch Einblasen von Luft in den Elektrolytraum wird die Abscheidelösung bewegt. Durch zusätzliches Anströmen der Anode und/oder der Kathode mit Luft wird die Konvektion im Bereich der jeweiligen Oberflächen erhöht. Dadurch wird der Stofftransport in der Nähe der Kathode bzw. Anode optimiert, so daß größere Stromdichten erreichbar sind. Gegebenenfalls in geringer Menge entstehende aggressive Oxidationsmittel, wie beispielsweise Sauerstoff und Chlor, werden dadurch von den Anoden abgeführt. Auch eine Bewegung der Anoden und Kathoden bewirkt einen verbesserten Stofftransport an den jeweiligen Oberflächen. Dadurch wird eine konstante diffusionskontrollierte Abscheidung erzielt. Die Bewegungen können horizontal, vertikal, in gleichmäßig lateraler Bewegung und/oder durch Vibration erfolgen. Eine Kombination mit der Luftanströmung ist besonders wirksam.

25

In einer für die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens geeigneten Anordnung mit einer Metallabscheidelösung ist

- a. mindestens ein erster Behälter zur Aufnahme einer Metallabscheidelösung vorgesehen,
- b. ferner mit Metall elektrolytisch zu beschichtende metallische Werkstücke, die mit der Abscheidelösung in Kontakt gebracht

- werden,
- c. außerdem Elektroden, die den Werkstücken beabstandet gegenüber angeordnet sind und die mit der Abscheidelösung in Kontakt gebracht werden können, als Anoden aus einem sich bei der Metallabscheidung durch anodische Reaktion nicht auflösenden Material,
- 5 d. außerdem eine mit den Elektroden und den Werkstücken elektrisch verbindbare Spannungs- oder Stromversorgungseinheit, die so ausgebildet ist, daß die Elektroden und die Werkstücke mit einer Wechselspannung oder einem Wechselstrom versehen werden können,
- 10 e. außerdem mindestens ein zweiter Behälter (Kupferionen-Generator) zur Aufnahme von Stücken aus dem Metall, das auf den Werkstücken abgeschieden wird, wobei der zweite Behälter mit dem ersten Behälter zum Flüssigkeitstransport so verbunden ist, daß die Abscheidelösung von dem ersten Behälter in den zweiten und von dort wieder zu dem ersten gefördert werden kann und
- 15 f. schließlich Einrichtungen zum Fördern der Abscheidelösung, beispielsweise Pumpen, vom ersten Behälter zum zweiten und von dort zurück zum ersten.
- 20

Die Metallabscheidelösung ist dabei im ersten Behälter enthalten und enthält Ionen des auf den Werkstücken abzuscheidenden Metalls und Verbindungen eines elektrochemisch reversiblen Redoxsystems.

25 In der ersten Ausführungsform (Tauchverfahren) sind die Werkstücke entweder im ersten Behälter angeordnet. In einer zweiten Ausführungsform können die Werkstücke und die Anoden auch außerhalb des Behälters angeordnet sein. In diesem Fall sind

30 Einrichtungen zur Förderung der Abscheidelösung vom ersten Behälter zu den Werkstücken vorzusehen, beispielsweise Pumpen, um die Werkstücke und die Anoden fortwährend mit der Abscheidelösung in

Kontakt zu bringen. Diese Anordnung wird in einer horizontalen Durchlaufanlage, wie sie für die Behandlung von Leiterplatten verwendet werden kann, eingesetzt.

- 5 Üblicherweise werden Beschichtungsanlagen eingesetzt, bei denen die Leiterplatten in vertikaler Lage in einen Behälter, der die Abscheidelösung enthält, eingesenkt werden und in dieser Lage den beidseitig angeordneten dimensionsstabilen, unlöslichen Anoden gegenüberliegen. Die Anoden können durch Diaphragmen vom Katholytraum, in dem sich die Leiterplatten befinden, getrennt sein. Als Diaphragmen geeignet sind beispielsweise Polypropylengewebe oder Membranen mit einer Metallionen- und Anionen-Durchlässigkeit, wie beispielsweise Nafion-Membranen (der Firma DuPont de Nemours Inc., Wilmington, Del., USA). In dieser Anordnung wird die Abscheidelösung zunächst zu den als Kathode polarisierten Leiterplatten gepumpt und von dort zu den Anoden geleitet. Die Kathoden- und Anodenoberflächen werden durch Düsenstöcke gezielt angeströmt. Diese Anlage umfaßt neben der elektrolytischen Zelle mit dem Behälter den Kupferionen-Generator, in den die von den Anoden kommende Abscheidelösung gelangt. Dort wird die Abscheidelösung wieder mit den Kupferionen angereichert.
- 10
- 15
- 20

Eine typische Anordnung, die zum Behandeln der Werkstücke im Tauchverfahren geeignet ist, ist in Figur 4 schematisch dargestellt. Im Behälter 1 befindet sich die Abscheidelösung 2, die Verbindungen des

25 elektrochemisch reversiblen Redoxsystems enthält, beispielsweise Eisen-(II)- und Eisen-(III)-ionen. Die Abscheidelösung kann beispielsweise zur Verkupferung dienen und enthält dann die zuvor angegebenen Bestandteile.

30 In die Abscheidelösung tauchen die Werkstücke 3, beispielsweise Leiterplatten, und die Anoden 4, beispielsweise mit Iridiumoxid beschichtete Titananoden, ein. Die Werkstücke und die Anoden sind mit

der Stromquelle 5 verbunden. Anstelle einer Regelung des Stromes mit der Stromquelle kann auch eine Spannungsversorgung vorgesehen sein, mit der die Spannung zwischen den Werkstücken und den Anoden geregelt wird. Die Abscheidelösung wird fortwährend mittels nicht dargestellter Fördereinrichtungen, beispielsweise Pumpen, zu einem zweiten Behälter 6 geführt.

In diesem separaten Behältnis, dem Metallionen-Generator, der von der Abscheidelösung durchflossen wird, wird das Metall in der 10 Abscheidelösung wieder ergänzt. Im Metallionen-Generator befinden sich im Falle der Kupferabscheidung metallische Kupferteile, beispielsweise in Form von Stücken, Kugeln oder Pellets. Die Kupferteile lösen sich unter der Wirkung der oxidierten Form der Redoxverbindungen zu Kupferionen auf. Durch die Auflösung der Kupferteile wird die oxidierte Form des 15 Redoxsystems in die reduzierte Form überführt. Die mit Kupferionen und der reduzierten Form angereicherte Lösung wird mittels der nicht dargestellten Pumpen zum ersten Behälter wieder zurückgeführt. Das für die Regenerierung verwendete metallische Kupfer braucht Phosphor nicht zu enthalten, jedoch stört Phosphor auch nicht. Beim herkömmlichen Einsatz von löslichen Kupferanoden ist die Zusammensetzung des Anodenmaterials hingegen von großer Bedeutung: In diesem Fall müssen die 20 Kupferanoden etwa 0,05 Gew.-% Phosphor enthalten. Derartige Werkstoffe sind teuer, und der Phosphorzusatz verursacht Rückstände in der elektrolytischen Zelle, die durch zusätzliche Filterung zu entfernen 25 sind.

In die Kreislaufführung der Abscheidelösung können ferner Filter zum Abtrennen mechanischer und/oder chemischer Rückstände eingefügt werden. Jedoch ist deren Bedarf im Vergleich zu elektrolytischen Zellen mit löslichen Anoden geringer, weil der durch die Phosphorbeimengung zu 30 den Anoden entstehende Anodenschlamm nicht entsteht.

- In der anderen bevorzugten Ausführungsform werden die Leiterplatten in horizontaler Lage und horizontaler Bewegungsrichtung durch eine Durchlaufanlage hindurchtransportiert. Dabei wird Abscheidelösung kontinuierlich von unten und/oder von oben durch Schwalldüsen oder Flutrohre an die Leiterplatten angeströmt. Die Anoden sind den Leiterplatten beabstandet gegenüber angeordnet und werden ebenso wie die Leiterplatten mittels geeigneter Einrichtung mit der Abscheidelösung in Kontakt gebracht. Die Leiterplatten werden seitlich elektrisch kontaktiert und bewegen sich auf einer Ebene, die zwischen den Anodenebenen angeordnet ist, durch die Anlage hindurch. Gegebenenfalls kann die Abscheidelösung nach Hindurchtreten durch Bohrlöcher in der Leiterplatte mittels auf der den Düsen gegenüberliegenden Seite der Leiterplatte angeordnete Einrichtungen wieder abgesaugt werden. Die Leiterplatten werden meist über Klammern elektrisch kontaktiert. Die Transportgeschwindigkeit in der Anlage beträgt 0,01 bis 2,5 cm/sec, vorzugsweise 0,2 - 1,7 cm/sec. Die Leiterplatten werden mittels Rollen oder Scheiben transportiert.
- Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren können vor allem Leiterplatten mit Kupferschichten auf den Oberflächen und auf den bereits dünn mit Kupfer metallisierten Mantelflächen der Bohrungen elektrolytisch beschichtet werden.

Die folgenden Beispiele dienen zur weiteren Erläuterung der Erfindung:

25

Beispiel 1 (Vergleichsbeispiel):

In einer Elektrolysezelle, die mit löslichen, phosphorhaltigen Kupferanoden versehen ist, wurde ein wäßriges Kupferbad mit der folgenden Zusammensetzung eingesetzt:

	Kupfersulfat ($\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$)	80 g/Liter,
	Schwefelsäure, konz.	180 g/Liter,
	Eisen-(II)-sulfat ($\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}$)	35 g/Liter,
	Natriumchlorid	0,08 g/Liter

5

und folgenden glanzbildenden Additivverbindungen:

	Polypropylen glykol	1,5 g/Liter,
	3-Mercaptopropan-1-sulfonsäure, Natriumsalz	0,006 g/Liter,
10	N-Acetylthioharnstoff	0,001 g/Liter.

Bei einer Elektrolyttemperatur von 30 °C wurde Kupfer mit einer Stromdichte von 4 A/dm² auf eine an den Oberflächen mit Kupferlaminat und in den Bohrungen mit einer dünnen Kupferschicht versehenen Leiterplatte mit einer Dicke von 1,6 mm und Bohrungen mit einem Durchmesser von 0,4 mm abgeschieden, die zur Beurteilung der Einebnung der abgeschiedenen Kupferschicht durch Kratzen mit Riefen im Kupferlaminat versehen wurde.

20 Es wurde eine hochglänzende Kupferschicht erhalten. Die Metallstreuung (Schichtdicke in den Bohrlöchern x 100/Schichtdicke an der Leiterplattenoberfläche) betrug jedoch nur 55 %. Die Bruchelongation einer aus der Lösung abgeschiedenen Kupferfolie betrug 21 % (gemessen mit der Wölbungstestmethode mit dem Ductensiomat nach der DIN-ISO-Methode 8401, beschrieben in: R. Schulz, D. Nitsche, N. Kanani in: Jahrbuch der Oberflächentechnik, 1992, Seiten 46 ff.).

30

Mit der in Beispiel 1 verwendeten Elektrolytlösung wurde eine Kupferschicht mittels eines Pulstromverfahrens abgeschieden. Die Pulss-

Beispiel 2 (Vergleichsbeispiel):

stromfolge gemäß Figur 1 enthielt folgende Strompulse:

Strom, kathodisch: Stromdichte: 4 A/dm² Dauer: 10 msec,

Strom, anodisch: Stromdichte: 8 A/dm² Dauer: 0,5 msec.

5

Gegenüber dem Ergebnis aus Beispiel 1 verbesserte sich die Metallstreuung von 55 % auf 75 %. Jedoch konnten keine verwendbaren Kupferschichten erhalten werden, da deren Aussehen unakzeptabel war. Die Kupferschicht war lediglich matt. Außerdem verschlechterte sich die Bruchelongation der unter diesen Bedingungen abgeschiedenen Kupferfolie von 21 % auf 14 %.

10

Beispiel 3 (Vergleichsbeispiel):

15

Beispiel 1 mit Gleichstrom wurde wiederholt. Anstelle der löslichen, phosphorhaltigen Kupferanoden wurde ein mit Mischoxiden beschichtetes Titanstreckmetall als dimensionsstabile, unlösliche Anode verwendet.

20

Die abgeschiedenen Kupferschichten waren zunächst gleichmäßig glänzend. Auch die physikalisch-mechanischen Eigenschaften waren zufriedenstellend. Jedoch wurden Metallstreuungswerte gemessen, die unterhalb den Werten in Beispiel 1 angegebenen lagen. Nach längerem Betrieb des Abscheidebades verschlechterten sich das Aussehen und die Bruchelongation der Schichten. Gleichzeitig wurde festgestellt, daß die Mischoxidbeschichtung von der Titananode abplatzte. Dies führte dazu, daß die Überspannung an der Anode stark anstieg.

25

30

Bispiel 4:

Mit der in Beispiel 1 angegebenen Elektrolytlösung wurde wiederum eine mit Kupferlaminat versehene Leiterplatte elektrolytisch verkupfert.

- 5 Jedoch wurden nicht lösliche Kupferanoden verwendet, sondern eine dimensionsstabile, unlösliche Anode. Als Anode diente ein mit Mischoxiden beschichtetes Titanstreckmetall. Außerdem wurde in der Abscheidelösung eine Konzentration von Eisen-(II)-sulfat ($\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}$) von 75 g/Liter eingestellt. Zur Regenerierung der Kupferionen wurde die
10 Abscheidelösung vom Behandlungsbehälter in einen separaten Behälter gepumpt, der mit Kupferstücken gefüllt war. Durch Oxidation des Kupfers mit den als Oxidationsmittel wirkender Eisen-(III)-ionen, die durch Oxidation der Eisen-(II)-ionen an den Anoden kontinuierlich gebildet wurden, wurden die Kupferstücke sukzessive aufgelöst, und es bildeten
15 sich Kupferionen. Die mit den Kupferionen angereicherte Abscheidelösung gelangte von diesem Behälter wieder in den Behandlungsbehälter.

- Unter Anwendung der in Beispiel 2 angegebenen Pulssstromfolge konnte
20 eine gleichmäßig hochglänzende Kupferschicht auf der Leiterplatte erhalten werden. Die Metallstreuung verschlechterte sich gegenüber diesem Beispiel nicht und wies demnach deutlich bessere Werte auf als gemäß Beispiel 1.

- 25 Nachdem über einen längeren Zeitraum hinweg aus der Lösung Kupfer abgeschieden worden war (geflossene Ladungsmenge pro Lösungsvolumen: 10 Ah/Liter) betrug die nach der Wölbungstestmethode bestimmte Bruchelongation einer aus dieser gealterten Lösung und unter den vorgenannten Bedingungen abgeschiedenen Kupferfolie 20 % und
30 lag damit im Bereich des nach Beispiel 1 ermittelten Wertes. Die unlöslichen Anoden zeigen keine Anzeichen von Beschädigungen.

Die auf der Leiterplattenoberflächen und in den Bohrungen abgeschiedene Kupferschicht überstand einen Thermoschocktest, ohne daß sich Risse in der Kupferschicht, insbesondere auch nicht an den Übergängen von der Leiterplattenoberfläche zu den Bohrungen, zeigten. Hierzu wurde die Leiterplatte zweimal in ein 288 °C heißes Lotbad eingetaucht und dazwischen bei Raumtemperatur abgekühlt.

Beispiel 5 (Vergleichsbeispiel):

10

In einer zur horizontalen Behandlung von Leiterplatten dienenden Durchlaufanlage wurden kupferkaschierte und in den Bohrungen mit einer dünnen Kupferschicht versehene Leiterplatten in einer Elektrolytlösung mittels Gleichstrom verkupfert. Als Anoden wurden phosphorhaltige Kupferanoden verwendet. Die Elektrolytlösung hatte folgende Zusammensetzung:

	Kupfersulfat ($\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$)	80 g/Liter,
	Schwefelsäure, konz.	200 g/Liter,
20	Eisen-(III)-sulfat ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9 \text{ H}_2\text{O}$)	35 g/Liter,
	Natriumchlorid	0,06 g/Liter

mit folgenden glanzbildenden Additivverbindungen:

25	Polyethylenglykol	1,0 g/Liter,
	3-(Benzthiazolyl-2-thio)-propyl-	
	sulfonsäure, Natriumsalz	0,01 g/Liter,
	Acetamid	0,05 g/Liter.

30 Bei einer Elektrolyttemperatur von 34 °C wurde bei einer Stromdichte von 6 A/dm² eine glänzende Kupferschicht auf dem zuvor durch Kratzen mit Riefen versehenen Laminat erhalten. Die Leiterplatte wurde einem

fünfmaligen Thermoschocktest in einem Lotbad unterworfen. Es zeigten sich keine Risse in der Kupferschicht. Die Metallstreuung in Bohrungen mit einem Durchmesser von 0,6 mm betrug 62 %.

5

Beispiel 6 (Vergleichsbeispiel):

Der Versuch von Beispiel 5 wurde wiederholt. Allerdings wurde anstelle von Gleichstrom ein Pulssstromverfahren nach Figur 1 mit folgenden 10 Parametern angewendet:

Strom, kathodisch: Stromdichte: 6 A/dm² Dauer: 10 msec,

Strom, anodisch: Stromdichte: 10 A/dm² Dauer: 0,5 msec.

15 Gegenüber Beispiel 4 wurde eine wesentlich bessere Metallstreuung erreicht. Sie betrug 85 % in den 0,6 mm großen Bohrungen. Allerdings verschlechterte sich das Aussehen der abgeschiedenen Kupferschicht deutlich: Die Kupferschicht war nicht gleichmäßig und zeigte matte Flecken. Beim Thermoschocktest mit den vorstehend beschriebenen Bedingungen zeigten sich nach fünfmaligem Eintauchen in ein Lotbad Risse 20 in der Kupferschicht.

Beispiel 7:

25

Unter den in Beispiel 4 angegebenen Bedingungen wurden Leiterplatten unter Verwendung einer mit Platin beschichteten Titanstreckmetallanode anstelle von löslichen Kupferanoden mit Kupfer beschichtet. Anstelle von Gleichstrom wurde ein Pulssstromverfahren mit den in Beispiel 6 angegebenen Parametern angewendet. Außerdem wurde der Gehalt von Eisen-(II)-sulfat ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) in der Abscheidelösung auf 80 g/Liter 30 angehoben.

Die abgeschiedene Kupferschicht war gleichmäßig hochglänzend und wies damit ein wesentlich besseres Aussehen auf als die nach der Methode des Beispiels 5 hergestellte Leiterplatte. Die Leiterplatte wurde wiederum einem fünfmaligen Thermoschocktest in einem 288 °C heißen Lotbad durch Eintauchen und zwischenzeitlichem Abkühlen bei Raumtemperatur unterworfen. Es konnten keine Risse in der Kupferschicht festgestellt werden. Außerdem verbesserten sich die Metallstreuungswerte gegenüber Beispiel 6. Es wurden Werte oberhalb von 85 % gemessen. Die unlöslichen Anoden waren auch über längere Zeit stabil.

Patentansprüche:

- 10 1. Verfahren zur elektrolytischen Abscheidung von Metallschichten mit gleichmäßiger Schichtdicke, insbesondere von Kupferschichten, bestimmter physikalisch-mechanischer und optischer Eigenschaften, insbesondere mit gleichmäßigem Glanz auch an Stellen hoher Stromdichten und hoher Bruchelongation, mittels eines Pulssstrom- oder
15 Pulsspannungsverfahrens
- auf komplex geformten Werkstücken als Kathoden und
 - unter Verwendung dimensionsstabiler, unlöslicher Anoden
 - aus einer Abscheidelösung, enthaltend
 - Ionen des abzuscheidenden Metalls,
 - Additivverbindungen zur Steuerung der physikalisch-mechanischen Eigenschaften sowie
 - Verbindungen mindestens eines elektrochemisch reversiblen Redoxsystems, durch dessen oxidierte Form die Ionen des abzuscheidenden Metalls durch Auflösung entsprechender Metallteile gebildet werden.
- 20
- 25
- 30 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß eine eingestellte Strompulsfolge mit anodischen und kathodischen Strompulsen an den Werkstücken und gegebenenfalls mit dazwischen liegenden Ruhepausen mit der Stromstärke Null periodisch wiederholt wird oder sich bei entsprechender Regelung der Spannung einstellt.

3. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Strom der anodischen Strompulse zwei- bis dreimal so hoch eingestellt wird wie der Strom der kathodischen Strompulse.
- 5
4. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Dauer eines anodischen Strompulses an den Werkstücken von 0,3 Millisekunden bis 10 Millisekunden eingestellt wird.
- 10 5. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß zwischen zwei kathodischen Strompulsen an den Werkstücken alternierend entweder ein anodischer Strompuls eingestellt wird oder eine Ruhepause mit der Stromstärke Null oder einer Kombination eines anodischen Strompulses und einer Ruhepause.
- 15
6. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als dimensionsstabile, unlösliche Anoden mit Edelmetallen oder Oxiden der Edelmetalle beschichtete inerte Metalle eingesetzt werden.
- 20
7. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als Anode mit Iridiumoxid beschichtetes und mittels feiner Partikel bestrahltes Titan-Streckmetall eingesetzt wird.
- 25
8. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als elektrochemisch reversibles Redoxsystem Eisen-(II)- und Eisen-(III)-Verbindungen verwendet werden.
- 30
9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß in der Abscheidelösung eine Eisenionen-Konzentration von mindestens 10 g/Liter eingestellt wird.

10. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche zur elektrolytischen Abscheidung von Kupferschichten auf Oberflächen und Mantelflächen von Bohrungen von Leiterplatten.
- 5 11. Anordnung mit einer Metallabscheidelösung zur Durchführung des Verfahrens nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei
- a. mindestens ein erster Behälter zur Aufnahme einer Metallabscheidelösung vorgesehen ist, ferner
 - 10 b. mit Metall elektrolytisch zu beschichtende metallische Werkstücke, die mit der Abscheidelösung in Kontakt gebracht werden können, wobei die Werkstücke entweder im ersten Behälter angeordnet sind oder außerhalb des Behälters und in dem Fall, daß die Werkstücke außerhalb des Behälters angeordnet sind,
 - 15 Einrichtungen zur Förderung der Abscheidelösung vom ersten Behälter zu den Werkstücken vorgesehen sind,
 - c. Elektroden als Anoden aus einem sich bei der Metallabscheidung durch anodische Reaktion nicht auflösenden Material, die den Werkstücken beabstandet gegenüber angeordnet sind und die mit der Abscheidelösung in Kontakt gebracht werden können, wobei die Elektroden entweder im ersten Behälter angeordnet sind oder außerhalb des Behälters und in dem Fall, daß die Elektroden außerhalb des Behälters angeordnet sind, Einrichtungen zur Förderung der Abscheidelösung vom ersten Behälter zu den
 - 20 Elektroden vorgesehen sind,
 - d. eine mit den Elektroden und den Werkstücken elektrisch verbindbare Spannungs- oder Stromversorgungseinheit, die so ausgebildet ist, daß die Elektroden und die Werkstücke mit einer Wechselspannung und einem Wechselstrom versehen werden
 - 25 können,
 - e. mindestens ein zweiter Behälter zur Aufnahme von Stücken aus dem Metall, das auf den Werkstücken abgeschieden wird, wobei

der zweite Behälter mit dem ersten Behälter zum Flüssigkeitstransport so verbunden ist, daß die Abscheidelösung von dem ersten Behälter in den zweiten und von dort wieder zu dem ersten gefördert werden kann und

- 5 f. Einrichtungen zum Fördern der Abscheidelösung von dem ersten Behälter zum zweiten und von dort zurück zum ersten und wobei

die Metallabscheidelösung Ionen des auf den Werkstücken abzuscheidenden Metalls und Verbindungen eines elektrochemisch reversiblen Redoxsystems enthält.

12. Verfahren zur elektrolytischen Abscheidung von Metallschichten mit gleichmäßiger Schichtdicke, insbesondere von Kupferschichten, bestimmter physikalisch-mechanischer und optischer Eigenschaften und insbesondere zur elektrolytischen Abscheidung von Kupferschichten auf Oberflächen und Mantelflächen von Bohrungen von Leiterplatten, gekennzeichnet durch einzelne oder alle neuen Merkmale oder Kombinationen der offenbarten-Merkmale.

13. Anordnung mit einer Metallabscheidelösung, gekennzeichnet durch einzelne oder alle neuen Merkmale oder Kombinationen der offenbarten Merkmale.

1/4

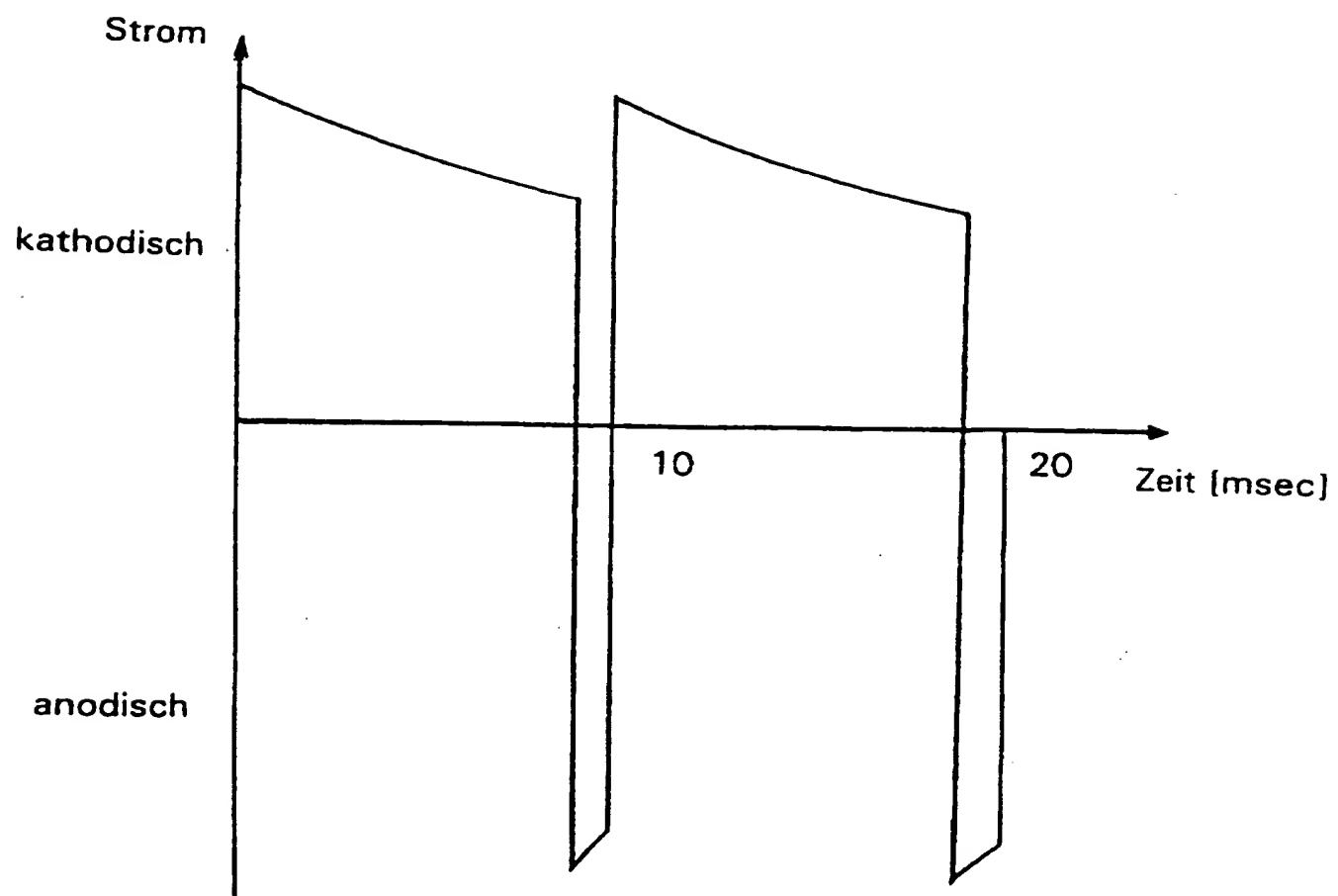


FIG 1

2/4

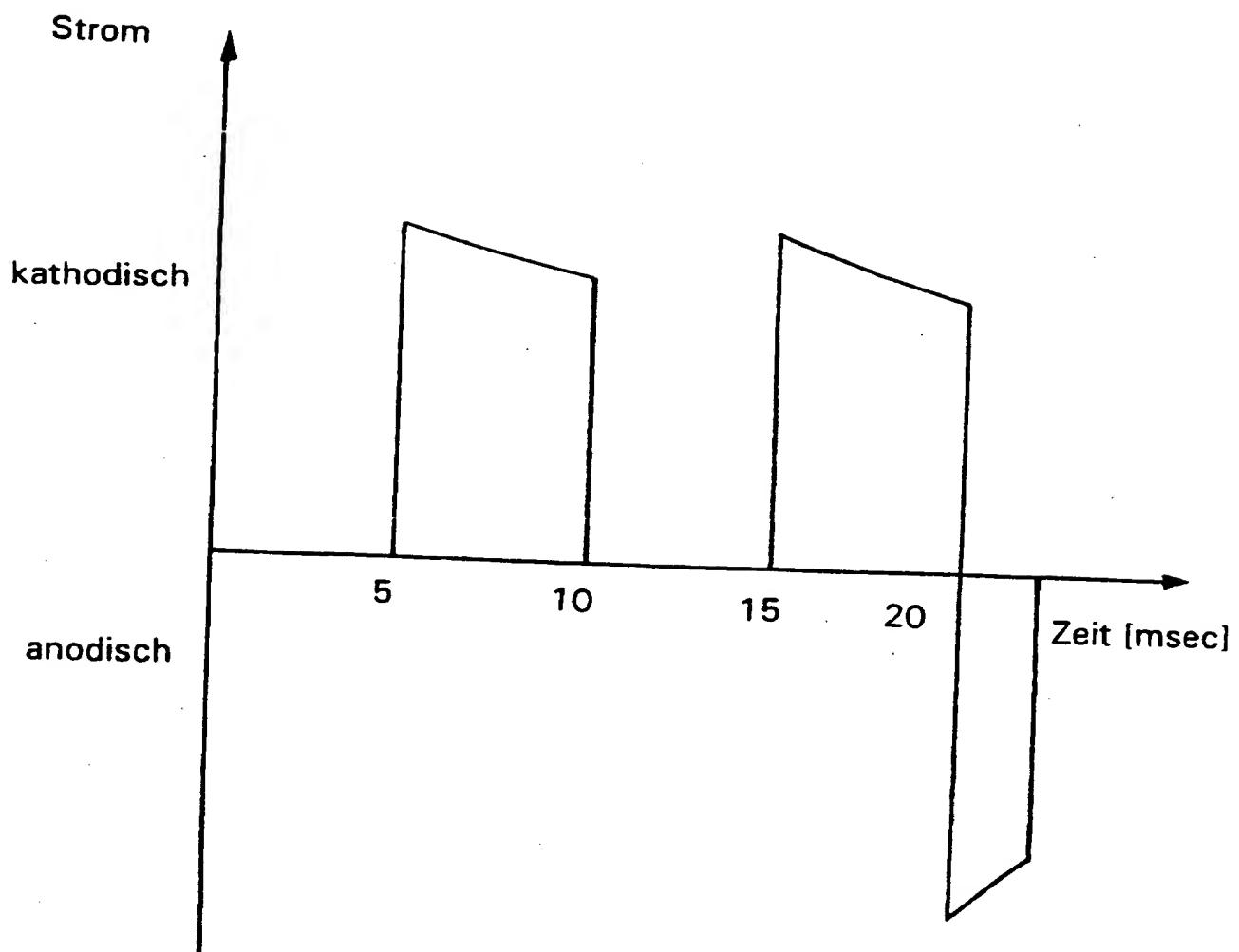


FIG 2

3/4

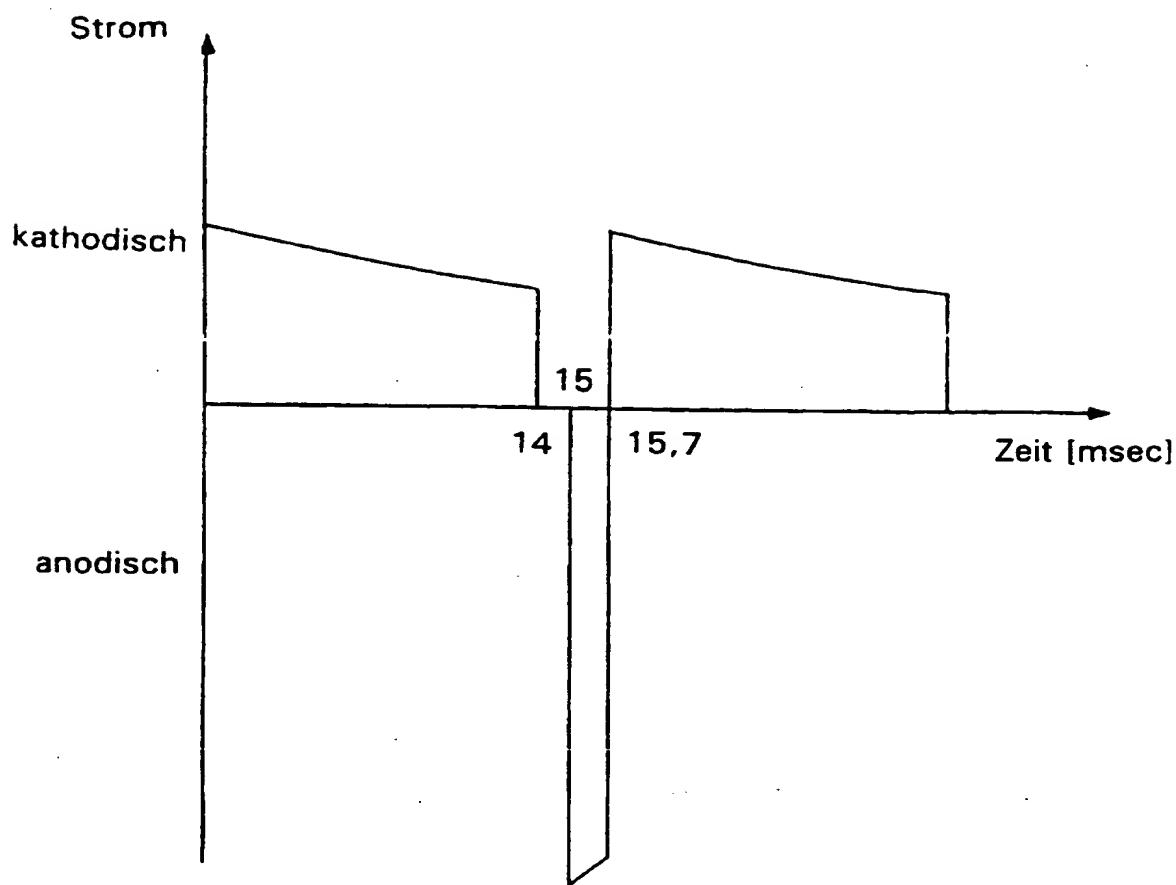


FIG 3

4/4

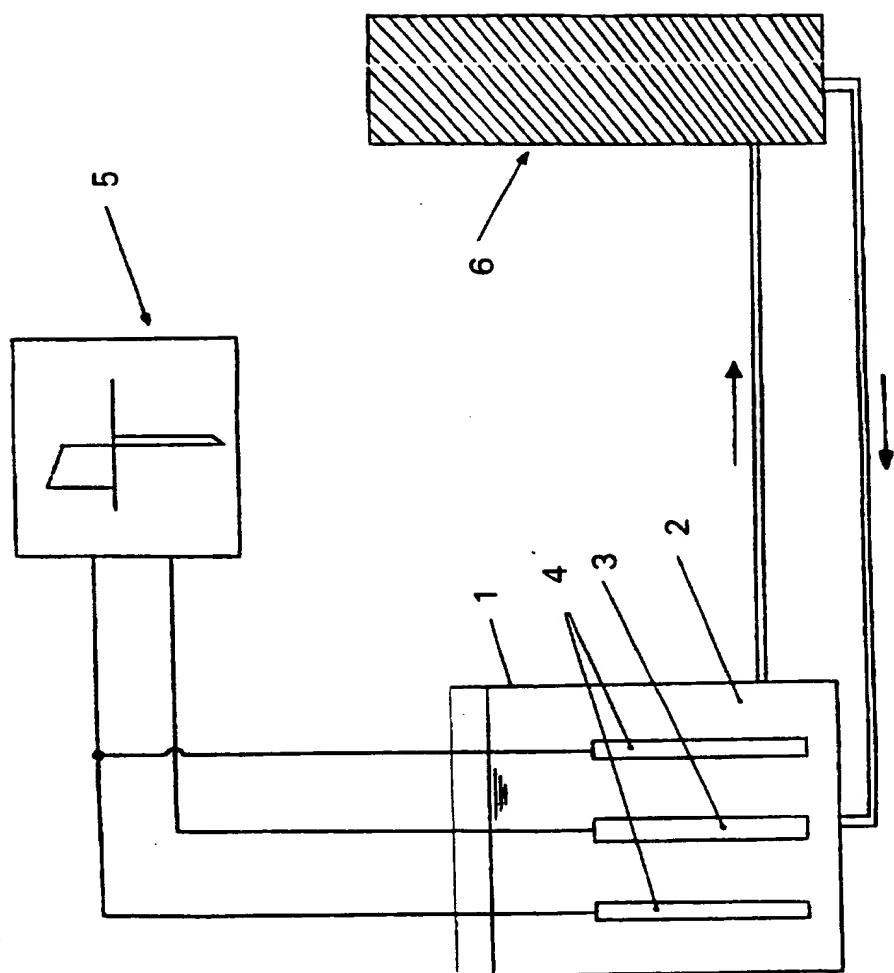


FIG 4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int'l. Appl. No.
PCT/EP 96/05140

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C25D/18 C25D3/38

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 C25D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 402 896 A (LEA RONAL) 19 December 1990 ---	
A	GB 1 396 436 A (AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN DER DDR) 4 June 1975 -----	



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- *&* document member of the same patent family

1

Date of the actual completion of the international search

30 January 1997

Date of mailing of the international search report

11.02.97

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Paedendaal 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Nguyen The Nghiep, N

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/EP 96/05140

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-402896	19-12-90	NONE	
GB-A-1396436	04-06-75	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Patentzeichen
PCT/EP 96/05140

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 6 C25D5/18 C25D3/38

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestpräzision (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C25D

Recherchierte aber nicht zum Mindestpräzision gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGSEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 402 896 A (LEA RONAL) 19.Dezember 1990 ---	
A	GB 1 396 436 A (AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN DER DDR) 4.Juni 1975 -----	

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- *'A' Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *'E' älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *'L' Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *'O' Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *'P' Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- *'T' Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- *'X' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindenscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- *'Y' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindenscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist
- *& Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

1

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

30.Januar 1997

Anmeldedatum des internationalen Recherchenberichts

11.02.97

Name und Postanschrift der internationale Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patenttaunus 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax (+ 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Nguyen The Nghiep, N

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Inte	males Aktenzeichen
PCT/EP	96/05140

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP-A-402896	19-12-90	KEINE	-----
GB-A-1396436	04-06-75	KEINE	-----

1/4

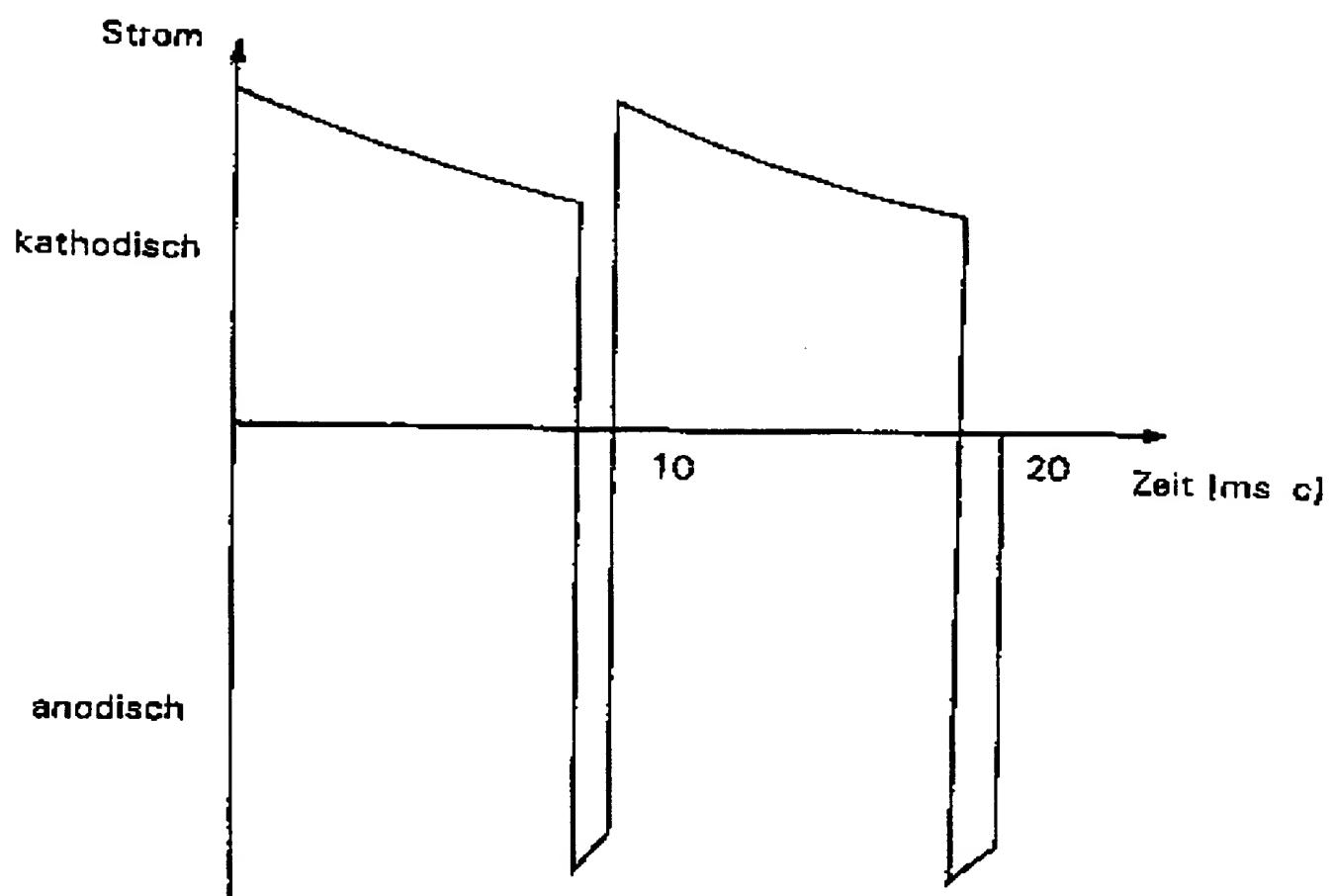


FIG 1

2/4

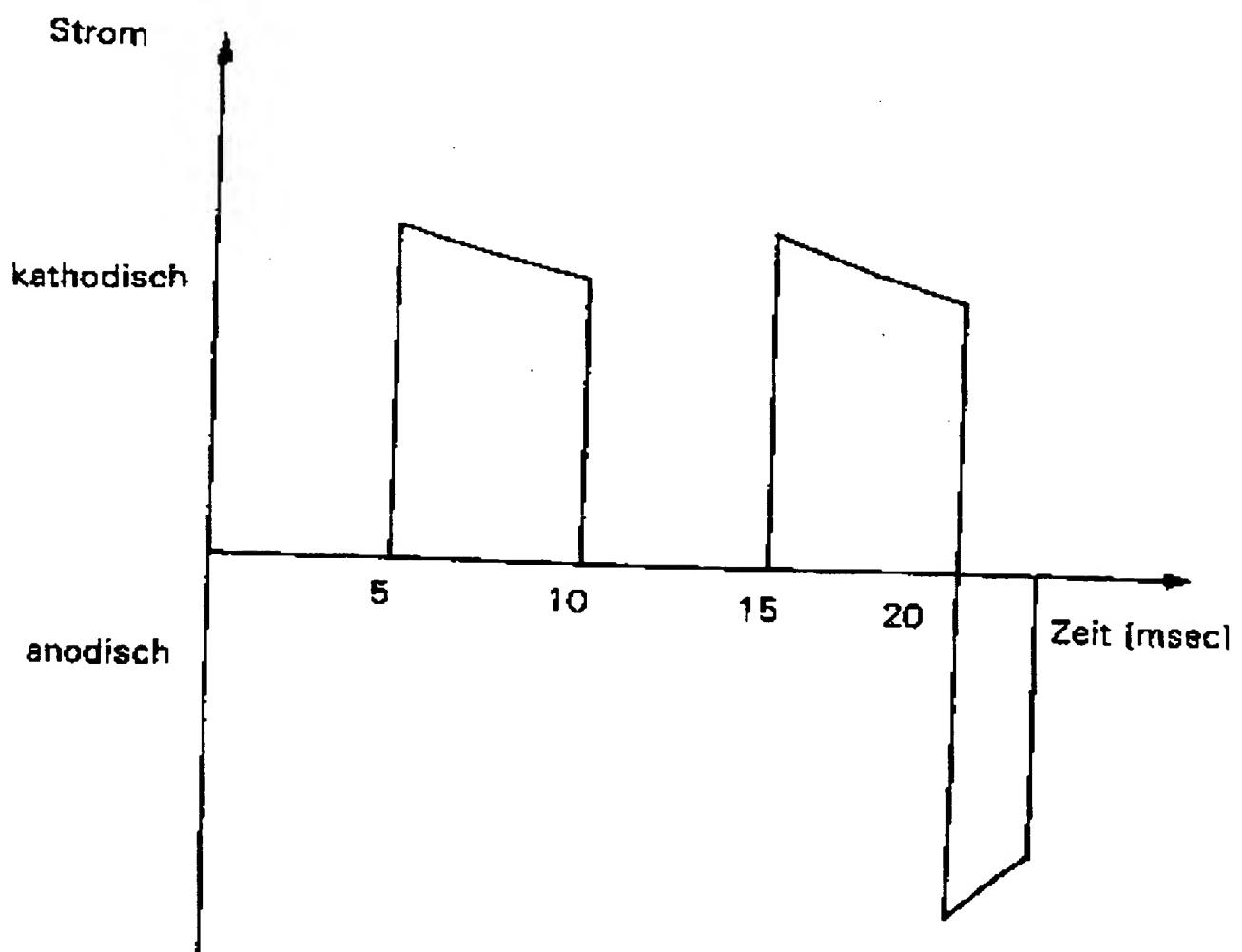


FIG 2

3/4

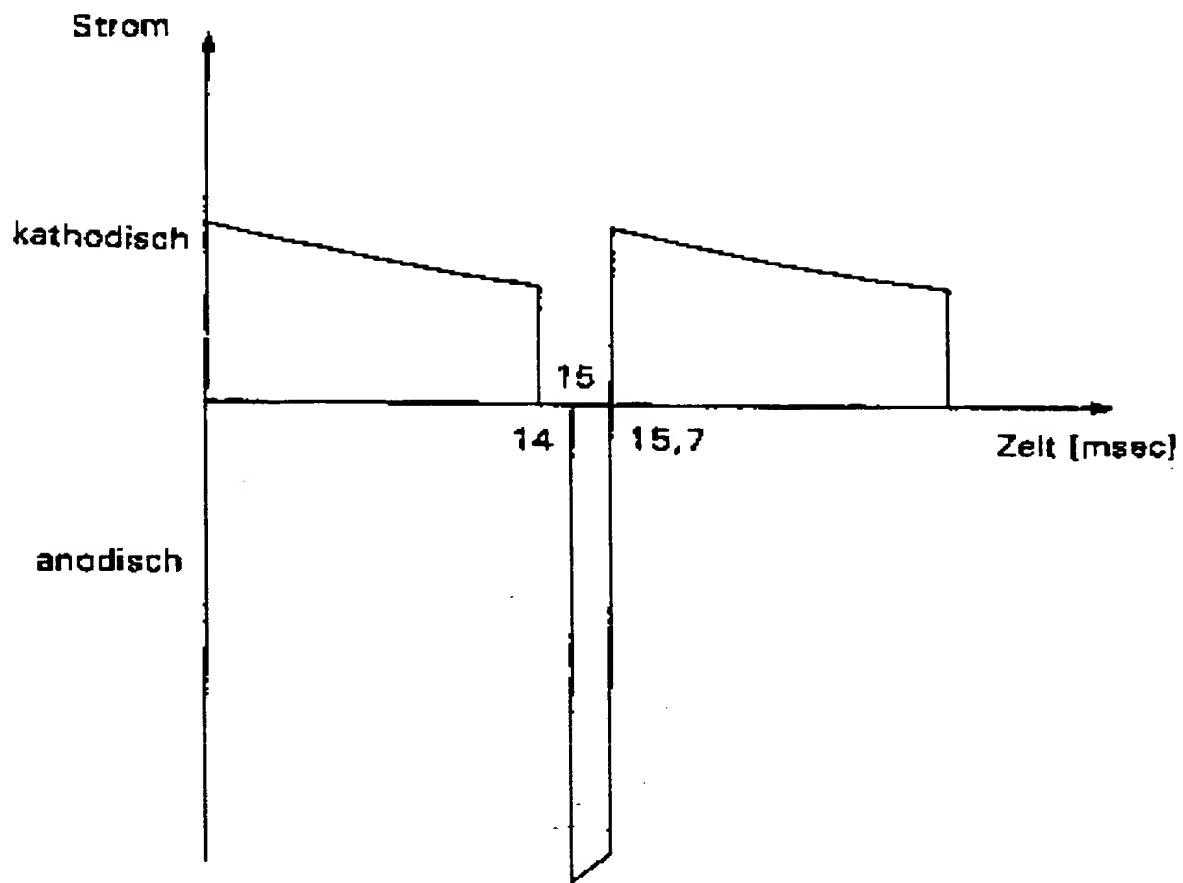


FIG 3

4/4

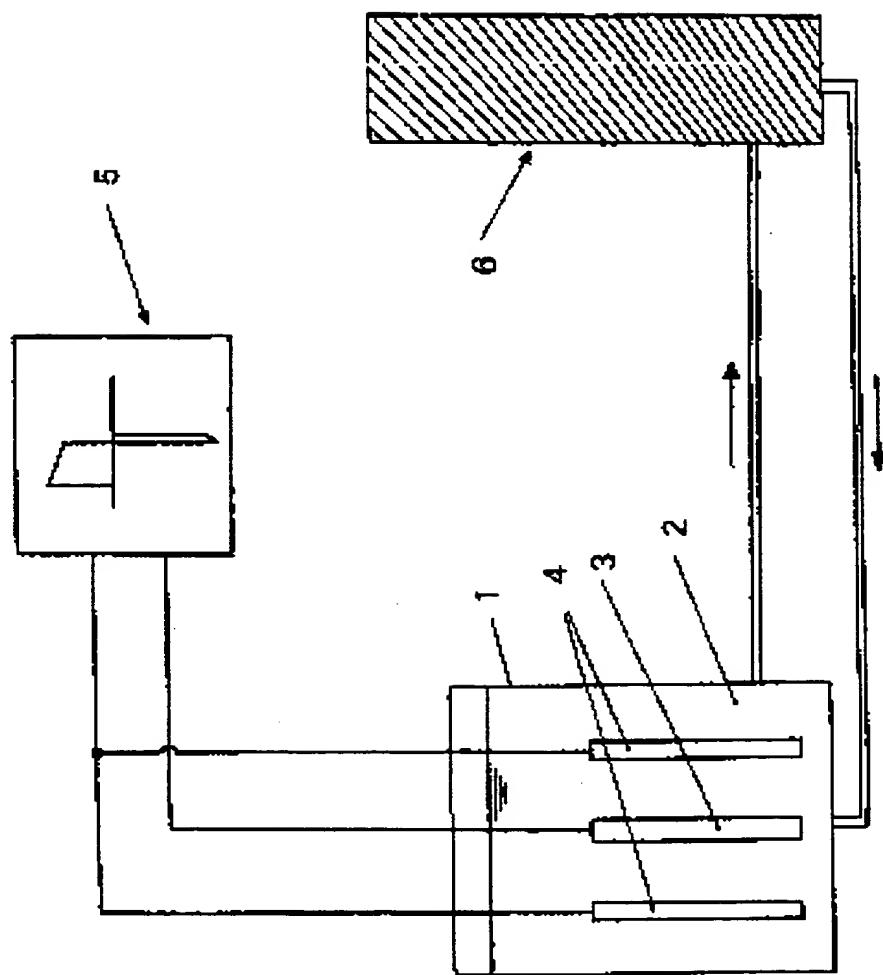


FIG 4